

3

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-514694

(43) 公表日 平成11年(1999)12月14日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | F I |
|---------------------------------|------|----------------|
| C 0 8 F 212/14 | | C 0 8 F 212/14 |
| 2/10 | | 2/10 |
| 220/38 | | 220/38 |
| 220/58 | | 220/58 |
| 228/02 | | 228/02 |
| 審査請求 有 予備審査請求 有 (全 37 頁) 最終頁に続く | | |

| | | | |
|---------------|---|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平9-531473 | (71) 出願人 | ワッカー・ケミー・ゲゼルシャフト・ミッ ト・ベシュレンクテル・ハフツング |
| (86) (22) 出願日 | 平成9年(1997)3月6日 | | ドイツ連邦共和国 デー—81737 ミュン ヘン, ハンス・ザイデル・ブラッツ 4 |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成10年(1998)7月28日 | (72) 発明者 | コールハマー, クラウス |
| (86) 国際出願番号 | PCT/EP 97/01137 | | ドイツ連邦共和国 デー—84533 マルク トル, タンネンベク 6 |
| (87) 国際公開番号 | WO 97/32911 | (72) 発明者 | コエグラ, ゲルハルト |
| (87) 国際公開日 | 平成9年(1997)9月12日 | | ドイツ連邦共和国 デー—84508 ヒルテ ン, グラインシュトラーセ 5ア— |
| (31) 優先権主張番号 | 19608910.7 | (74) 代理人 | 弁理士 萩野 平 (外3名) |
| (32) 優先日 | 1996年3月7日 | | |
| (33) 優先権主張国 | ドイツ (DE) | | |
| (81) 指定国 | EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, CN, CZ, JP, KR, PL, RU, TR, US | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋可能な水溶性コポリマー

(57) 【要約】

本発明は、a) 20～95重量%のスルホン酸基またはスルホネート基含有のモノマー単位、b) 4～80重量%のN-メチロール基またはN-アルコキシメチル基含有のモノマー単位、およびc) 水不溶性のエチレン性不飽和化合物および末端基が疎水性である重合開始剤残基または分子量調整剤より構成される群から選ばれる0.1～20重量%の疎水性モノマー単位からなり、分子量が500,000以下の架橋可能な水溶性コポリマーに関する。なお、重量%はコポリマーの全重量に対する値である。スルホン酸基またはスルホネート基含有のモノマー単位部分は、モノマー単位a)の重量に対して50重量%までをカルボキシル基含有のモノマー単位d)またはアミド基含有のモノマー単位e)で適宜置換することができる。

【特許請求の範囲】

1. コポリマーの全重量に対する各モノマー単位の含有量が、
 - a) スルホン酸基またはスルホネート基含有のモノマー単位 20～95重量%
 - b) N-メチロール基またはN-アルコキシメチル基含有のモノマー単位 4～80重量%、および
 - c) 水不溶性のエチレン性不飽和化合物および疎水性の末端基を有する重合開始剤残基または分子量調整剤より構成される群から選ばれる疎水性のモノマー単位 0.1～20重量%からなり、モノマー単位a)の含有量に対して50重量%まで、スルホン酸基またはスルホネート基含有のモノマー単位をカルボキシル基含有のモノマー単位d)またはアミド基含有のモノマー単位e)に適宜置換することができる、分子量が500,000以下の架橋可能な水溶性コポリマー。
2. コポリマーの全重量に対する各モノマー単位の含有量が、
 - a) スルホン酸基またはスルホネート基含有のモノマー単位 30～87重量%
 - b) N-メチロール基またはN-アルコキシメチル基含有のモノマー単位 12～60重量%、および
 - c) 水不溶性のエチレン性不飽和化合物より構成される群から選ばれる疎水性のモノマー単位 1～10重量%からなる分子量が500,000以下の架橋可能な水溶性コポリマー。
3. モノマー単位a)が、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)、スチレンスルホン酸、アクリル酸スルホプロピル、イタコン酸スルホプロピル、ビニルスルホン酸、これらのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩およびカルシウム塩より構成される群から選ばれる1種またはそれ以上の単位からなることを特徴とする請求項1または2に記載のコポリマー。
4. モノマー単位b)が、N-メチロールアクリルアミドおよび/またはN-(イソブトキシメチル)アクリルアミドからなることを特徴とする請求項1～3

のいずれかに記載のコポリマー。

5. モノマー単位 c) が、メタクリル酸メチルのような炭素原子数が3より多いアクリル酸またはメタクリル酸のエステル類、スチレンもしくはビニルトルエンのようなビニル芳香族化合物類、エチレンもしくはプロピレンのようなオレフィン類、塩化ビニルのようなハロゲン化ビニル類、炭素原子数が2より多い脂肪族カルボン酸のビニルエステル類、およびいずれの場合も炭素原子数が8より多い重合開始剤残基または分子量調整剤における疎水性の末端基より構成される群から選ばれる1種またはそれ以上の単位からなることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のコポリマー。

6. 遊離ラジカルを生じる水溶性の開始剤で重合が開始され、モノマー a)、b)、c) および適宜 d)、e) を水溶液中で好ましくは40℃～80℃の反応温度で遊離ラジカル重合することによって、好ましくは少なくともコモノマー a) の全重量に対して一般に5～60重量%のスルホネート基含有のコモノマー a) の一部、およびコモノマー a) の全重量に対して一般に5～60重量%のN-メチロール官能性コモノマー b) の一部を水溶液の状態で最初に反応容器に導入し、そしてコモノマー a) および b) の残量を計量して供給し、重合温度に達している時に、遊離ラジカル重合開始剤およびコモノマー混合物の残部をいずれも水溶液の状態で計量して徐々に供給することによって、コポリマーの製造が行われることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のコポリマーの製造法。

7. 繊維、紙および建築部門における被覆組成物あるいは繊維、紙および建築部門における接着剤のバインダーまたはレオロジー助剤として、好ましくは水溶液の状態で使用される請求項1～5のいずれかに記載のコポリマーの使用法。

8. 繊維の静電防止処理に好ましくは水溶液の状態で使用される請求項1～5のいずれかに記載のコポリマーの使用法。

9. 水性ポリマー分散液または水性ポリマー乳化液を安定化させる保護コロイドとして、好ましくは水溶液の状態で使用される請求項1～5のいずれかに記載のコポリマーの使用法。

10. ポリマー分散液の噴霧乾燥中における噴霧助剤として使用される請求項1

(4)

特表平11-514694

～5のいずれかに記載のコポリマーの使用法。

【発明の詳細な説明】

架橋可能な水溶性コポリマー

本発明は、架橋可能な水溶性コポリマー、その製造法およびその使用法に関する。

いわゆるポリ電解質と称されるイオン性基を有する水溶性ポリマーが随分以前から知られてきた。これらの物質は、例えばカルボキシレート基またはスルホネート基等のイオン性基が化学結合によりポリマー骨格に強固に結合したポリマーである。これに起因して、通常水溶性が良好であり、レオロジー学的特性が全く特異的であり、すなわち水性媒体中での粘度が一般に高い。

上記ポリ電解質は、イオン性基を含む水溶性のエチレン性不飽和化合物の遊離ラジカル重合により製造される。これらの化合物の例としては、アクリル酸、N-メチロールアクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（AMP S）、スチレンスルホン酸等がある。分子量が非常に高いポリマーすなわち粘度が高い水溶液は上記製造法に起因する。

欧州特許公告第94,898号公報（米国特許第4,736,005号明細書）には、ジメチルアクリルアミド（DMA）30～95%、N-メチロールアクリルアミド（NMA）0.1～10%およびアクリルアミドメチルプロパンスルホネート（AMP S）4～50%からなる分子量の非常に高い（分子量1,000,000より高い）ターポリマー、ならびにこのターポリマーを原油生産におけるレオロジー学的添加剤として使用する方法が記載されている。

西ドイツ特許第2,618,898号明細書（米国特許第3,965,032号明細書）は、例えばメタクリル酸メチル等の非イオン性の疎水性重合単位と、例えばAMP S等のイオン性の親水性重合単位とを有する水溶性または水分散性のコポリマーポリ電解質を含み、その製造が水混和性の溶媒中での溶液重合法で行われるコロイド状分散液に関する。具体的には、2:1～6:1の過剰の疎水性成分を含むコポリマーが記載されている。

欧州特許出願公開第629,650号明細書（米国特許第5,278,222号明細書）お

よび欧州特許出願公開第671,435号明細書には、水性ポリマー分散液の噴霧乾燥

における噴霧助剤として、疎水性モノマー単位とスルホネート基を含有する15～80重量%または30～50重量%のモノマーとから得られる水溶性および水不溶性ポリマーが記載されている。

N-メチロールアクリルアミド (NMA) 等の架橋可能な水溶性モノマー単位の含有量が高い水溶性ポリマーは、原理的には被覆組成物または接着剤のバインダーとしてその水溶液の形態での使用に興味が注がれるであろう。考えられ得る別の使用法は、水性ポリマー分散液における分散剤としての使用であろう。NMA含有量の高い水溶性ポリマーは、分子量が高くなる傾向にあり、それに対応した高い粘度の水溶液となる。架橋剤として慣用のアクリル酸またはN-メチロールアクリルアミドのような水溶性アクリル化合物は、事実重合度が非常に高くなる傾向にあり、高い粘度が得られるために広範な使用が厳しく制限される。

水溶性モノマーをベースとするポリ電解質の別の不都合は、かかるポリ電解質がしばしばポリマー分散液と相溶できず、ポリ電解質の水溶液がポリマー分散液から漿液として分離することである。

したがって、本発明は、主に水溶性コモノマーを含有するにもかかわらず比較的分子量であり、しかも水性ポリマー分散液に添加剤として用いても分散相に対して高い親和性および表面活性特性を示す架橋可能な水溶性ポリ電解質の提供を目的とすることに基づいてなされたものである。

驚くべきことに、N-メチロールアクリルアミドとスルホン酸基またはスルホネート基含有のアクリル化合物との共重合によって、著しく低い分子量が達成され得ることが判明した。さらに驚くべきことに、ほんの少量の疎水性コモノマーを共重合させることによって、もはや著しく低い表面張力と低い粘度がもたらされることが判明した。

本発明は、コポリマーの全重量に対する各モノマー単位の含有量が、

- a) スルホン酸基またはスルホネート基含有のモノマー単位 20～95重量%、
- b) N-メチロール基またはN-アルコキシメチル基含有のモノマー単位 4～80重量%、および

c) 水不溶性のエチレン性不飽和化合物および疎水性の末端基を有する重合開始剤残基または分子量調整剤より構成される群から選ばれる疎水性のモノマー単位 0.1~20重量%

からなり、モノマー単位 a) の含有量に対して50重量%まで、スルホン酸基またはスルホネート基含有のモノマー単位をカルボキシル基含有のモノマー単位 d) またはアミド基含有のモノマー単位 e) に適宜置換することができる、分子量が500,000以下の架橋可能な水溶性コポリマーに関する。

好ましいコポリマーは、その全重量に対する各モノマー単位の含有量が、

a) スルホン酸基またはスルホネート基含有のモノマー単位 30~87重量%

b) N-メチロール基またはN-アルコキシメチル基含有のモノマー単位 12~60重量%、および

c) 水不溶性のエチレン性不飽和化合物および疎水性の末端基を有する重合開始剤残基または分子量調整剤より構成される群から選ばれる疎水性のモノマー単位 1~10重量%

からなる分子量が500,000以下の架橋可能な水溶性コポリマーである。

特に好ましいコポリマーは、その全重量に対する各モノマー単位の含有量が、

a) スルホン酸基またはスルホネート基含有のモノマー単位 70~87重量%

b) N-メチロール基またはN-アルコキシメチル基含有のモノマー単位 12~25重量%、および

c) 水不溶性のエチレン性不飽和化合物および疎水性の末端基を有する重合開始剤残基または分子量調整剤より構成される群から選ばれる疎水性のモノマー単位 1~5重量%

からなる分子量が500,000以下の架橋可能な水溶性コポリマーである。

好適なモノマー単位 a) は、例えば遊離ラジカルにより重合することが可能であり、スルホン酸基またはスルホネート基 $-SO_3M$ (M = 水素, アルカリ金属, アンモニウムまたはアルカリ土類金属イオン) を含有する水溶性のエチレン性不飽和化合物である。好ましいモノマー単位としては、2-アクリルアミド

ー2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS), スチレンスルホン酸、好ましくはいずれの場合も $C_1 \sim C_6$ のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸スルホアルキル, イタコン酸スルホアルキル、ビニルスルホン酸や、これらのアンモニウム塩, アルカリ金属塩またはアルカリ土金属塩等が挙げられる。特に好ましいモノマー単位は、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS), スチレンスルホン酸, アクリル酸スルホプロピル, イタコン酸スルホプロピル, ビニルスルホン酸と、これらのアンモニウム塩, ナトリウム塩, カリウム塩およびカルシウム塩である。

好適なモノマー単位 b) は、例えば遊離ラジカルにより重合することが可能であり、N-メチロール基 ($-NH-CH_2OH$) またはそのエーテル化誘導体基 ($-NH-CH_2OR$; ここで、 $R = C_1 \sim C_6$ のアルキル基) を含有する水溶性のエチレン性不飽和化合物である。好ましいモノマー単位としては、N-メチロールアクリルアミド (NMA), N-メチロールメタクリルアミド (NMMA), N-(イソブトキシメチル) アクリルアミド (IBMA), N-(イソブトキシメチル) メタクリルアミド, N-(n-ブトキシメチル) アクリルアミド (NBMA) 等が挙げられる。特に好ましいモノマー単位は、N-メチロールアクリルアミドおよびN-(イソブトキシメチル) アクリルアミドである。

好適なモノマー単位 c) は、遊離ラジカルにより (共) 重合することが可能で、 $23^\circ C$ で2重量%以下の程度まで水に溶解性のあるエチレン性不飽和化合物であり、またいずれの場合も炭素原子数が8より多い重合開始剤残基または分子量調整剤の疎水性末端基も含まれる。好ましいモノマー単位としては、メタクリル酸メチル等の炭素原子数が3より多いアクリル酸またはメタクリル酸のエステル類、スチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族化合物類、エチレン、プロピレン等のオレフィン類、塩化ビニル等のハロゲン化ビニル類、炭素原子数が2より多い脂肪族カルボン酸のビニルエステル類などが挙げられる。好ましい分子量調整剤の末端基は、ドデシルメルカプタンにおけるドデシル基である。特に好ましいモノマー単位には、メタクリル酸メチル, スチレン, プロピオン酸ビニル, 酢酸イソプロペニル (酢酸1-メチルビニル), ラウリン酸ビニル, V_{eo}V_ag^R または V_{eo}V_al0^R のような炭素原子数5~10の α 位が分岐したモノカルボン酸のビ

ニルエステル類がある。

カルボキシル基含有の好適なモノマー d) は、遊離ラジカルにより重合することが可能であり、カルボキシル基-COOM (M = 水素, アルカリ金属, アンモニウムまたはアルカリ土類金属イオン) を含有する水溶性のエチレン性不飽和化合物である。好ましいモノマー単位としては、アクリル酸, メタクリル酸, タロトン酸, イタコン酸等が挙げられる。アミド基含有の好適なモノマー e) は、遊離ラジカルにより重合することが可能であり、アミド基-CONH₂を含有する水溶性のエチレン性不飽和化合物である。アクリルアミドおよびメタクリルアミドが好ましく、アクリルアミドが特に好ましい。

ここで、水溶性とは、一般に23℃での水への溶解度が少なくとも10重量%あることを意味する。分子量は、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム基準に対するゲル・パーミエーション法(GPC)により測定される重量平均をいう。

本発明にかかるコポリマーの製造は、好ましくは40℃～80℃の反応温度で水溶液中での遊離ラジカル重合により行うことが好ましい。この重合反応は、反応混合物の全構成成分ないしは個々の成分を最初に反応容器に導入するか、あるいは成分の一部を最初に導入し次いで反応混合物の構成成分ないしは個々の成分を追加導入するか、あるいは最初に混合物を導入することなくプロセスの進行を計測しながら構成成分を供給することにより実施することができる。

重合開始は、モノマーの全重量に対して好ましくは0.01～0.3重量%の量で用いられ、遊離ラジカルを生じる通常の水溶性の開始剤により行われる。開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、ペルオクソニリン酸のカリウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩等が例示される。また、適宜モノマーの全重量に対して0.01～1.0重量%の還元剤を上記遊離ラジカル重合開始剤と公知の方法で併用することができ、この場合重合を低温で行うことが可能である。例えば、ホルムアルデヒドスルホキシル酸のアルカリ金属塩とアスコルビン酸の組合せが好適である。レドックス系で重合を開始する場合は、レドックス触媒の一方または双方の成分を計量して重合反応中の反応系に供給することが好ましい。

重合反応における望ましいpH範囲は、一般にpH2.5以上であり、磷酸ア

ルカリ金属、炭酸アルカリ金属等の塩基または通常の緩衝塩により公知の方法で調整することができる。分子量の調整のために、例えばメルカプタン類、アルデヒド類、クロロ炭化水素類等、通常用いられている調整剤を重合反応中に添加することができる。

特に好ましい態様においては、モノマー a)、b)、c) および適宜 d)、e) の混合物の一部を水溶液として最初に反応容器に導入して、この最初の混合物を反応温度にまで加熱する。重合温度に達すると、いずれの場合も水溶液で遊離ラジカル重合開始剤およびモノマー混合物の残部を計量して徐々に供給する。計量・供給が終了すると、バッチを 85℃～95℃に加熱することにより重合反応が完了する。

最も好ましい態様においては、少なくともモノマー a) の全重量に対して一般に 5～60 重量%のスルホネート基含有のモノマー a) の一部、およびモノマー a) の全重量に対して一般に 5～60 重量%の N-メチロール官能性モノマー b) の一部を水溶液として最初に反応容器に導入し、次いでモノマー a) および b) の残量を計量して供給する。

コポリマーはその水溶液の状態で用いることが好ましい。使用法に応じて、固形含量を 15～25 重量%に調整することが好ましい。コポリマー溶液は、繊維、紙および建築部門における被覆組成物ならびに繊維、紙および建築部門における接着剤のバインダーまたはレオロジー助剤として好適である。例えば、コポリマー水溶液を不織布の含浸剤として使用すると、異常に優れた耐溶剤性および高い湿潤強度が見いだされた。

また、好ましい使用分野は、例えばカーペットまたは不織布のような繊維の静電防止処理にコポリマー溶液を使用することである。この使用では、繊維を水溶液で含浸させることができる。静電防止処理の別の可能性は、繊維を結合するバインダー分散液にコポリマー水溶液を混合することからなる。

ポリ電解質にとって驚くべきほど低いコポリマー水溶液の粘度、疎水性単位により誘発された更なる界面活性特性に基づき、本発明にかかるコポリマーは水性ポリマー分散液または水性ポリマー乳化液を安定化させるのにも大変好適である。

水性ポリマー乳化液および水性ポリマー分散液は、専門家において公知の方法でエチレン性不飽和モノマーの遊離ラジカル重合により利用可能である。重合に用いることができるモノマーの例には、それ自体または混合物として、酢酸ビニル、ラウリン酸ビニル、バルサン酸ビニルエステル等の $C_2 \sim C_{10}$ の飽和カルボキシ酸のビニルエステル類、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチルヘキシル等のメタクリル酸およびアクリル酸と $C_1 \sim C_8$ の脂肪族アルコールとのエステル類、エチレン、プロピレン等のオレフィン類、スチレン等のビニル芳香族化合物類、塩化ビニル等のハロゲン化ビニル類などがある。

ここで、本発明にかかるコポリマーは、最初に導入するか、あるいは重合反応前または重合反応中にその水溶液の状態で保護コロイドとして計量して供給することができ、通常モノマー量に対して1～15重量%の量が用いられる。これに代えて、重合反応が終了した後に、コポリマー水溶液を上記の量でポリマー乳化液またはポリマー分散液に添加することもできる。別の使用法は、本発明にかかるコポリマー水溶液をポリマー分散液の噴霧乾燥中における噴霧助剤として使用することである。

以下の実施例は本発明を更に説明するために役立つものである。

比較例 1

・約16%濃度のAMP S-NMAポリマー溶液の調製

計量・供給するモノマー溶液の調製 : 水468 gを好適な計量容器に最初に導入し、続いて濃度25%の水酸化ナトリウム溶液 83.1 g、メルカプトプロピオン酸(MPA) 0.866 g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMP S) 159 gおよび濃度45%のN-メチロールアクリルアミド(NMA)水溶液106 gを溶解させた。

引き続き、攪拌羽根、還流コンデンサーおよび好適な計量装置を備えた31容量の実験室用反応容器に、脱イオン水1.24 kg、濃度25%の水酸化ナトリウム溶液 54.4 g、MPA 0.866 g、AMP S 114 gおよび濃度45%のNMA水溶液 55.4 gを最初に導入した。この初期混合物を攪拌して80℃に加熱した。濃度2.2%の過硫酸アンモニウム(APS)水溶液を計量して

3時間かけて導入し、重合反応を開始した。APSの計量・供給開始から10分後に、前述の計量・供給するモノマー溶液を計量しながら2時間かけて導入した。その後、90℃で重合反応が完了した。冷却後、水溶液を水酸化ナトリウムでpH7とした。

このようにして調製された透明な溶液は、固形含量が15.4%、pHが7、粘度が220mPas (Brookfield、20rpm) および平均分子量 (GPC; ポリスチレンスルホン酸ナトリウム基準に対して) が531,000であり、5%濃度の水溶液の表面張力は67.5mNmであった。

比較例2

・約16%濃度のAMPS-NMAポリマー溶液の調製

計量・供給するモノマー溶液の調製 : 水468gを好適な計量容器に最初に導入し、続いて濃度25%の水酸化ナトリウム溶液83.2g、メルカプトプロピオン酸(MPA) 0.866g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS) 184gおよび濃度45%のN-メチロールアクリルアミド(NMA) 水溶液70.9gを溶解させた。

引き続き、攪拌羽根、還流コンデンサーおよび好適な計量装置を備えた31容量の実験室用反応容器に、脱イオン水1.27kg、濃度25%の水酸化ナトリウム溶液55.5g、メルカプトプロピオン酸MPA 0.866g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸AMPSの固形物114gおよび濃度45%のN-メチロールアクリルアミドNMA溶液37gを最初に導入した。溶液を攪拌して80℃に加熱した。濃度2.2%の過硫酸アンモニウム(APS) 溶液を計量して3時間かけて導入し、重合反応を開始した。APSの計量・供給開始から10分後に、前述の計量・供給するモノマー溶液を計量しながら2時間かけて導入した。その後、90℃で重合反応が完了した。冷却後、溶液を水酸化ナトリウムでpH7とした。

このようにして調製された透明な溶液は、固形含量が15.8%、pHが7、粘度が82mPas (Brookfield、20rpm) および平均分子量 (GPC; ポリスチレンスルホン酸ナトリウム基準に対して) が164,000であり、5%濃度の水溶液の表面張力は65.1mNmであった。

実施例 1

・約16%濃度のAMP S-NMA-STYポリマー溶液の調製

計量・供給するモノマー溶液の調製 : 水459 gを好適な計量容器に最初に導入し、続いて濃度25%の水酸化ナトリウム水溶液 81.5 g、MPA 0.849 g、スチレン4.18 g、AMP S 180 g および濃度45%のNMA溶液 69.5 gを溶解させた。

引き続き、攪拌羽根、還流コンデンサーおよび好適な計量装置を備えた3 l容量の実験室用反応容器に、脱イオン水1.28 kg、濃度25%の水酸化ナトリウム溶液 54.4 g、MPA 0.849 g、AMP S 112 g、濃度45%のNMA溶液 36.2 gおよびスチレン2.62 gを最初に導入した。溶液を攪拌して80℃に加熱した。濃度2.2%のAPS水溶液を計量して3時間かけて導入し、重合反応を開始した。APSの計量・供給開始から10分後に、前述の計量・供給するモノマー溶液を計量しながら2時間かけて導入した。その後、90℃で重合反応が完了した。冷却後、溶液を水酸化ナトリウムでpH7とした。

このようにして調製された透明な溶液は、固形含量が15.8%、pHが7、粘度が48 mPa s (Brookfield、20 rpm) および平均分子量 (GPC ; ポリスチレンスルホン酸ナトリウム基準に対して) が450,000であり、5%濃度の水溶液の表面張力は61.6 mNmであった。

実施例 2

・約16%濃度の疎水性ドデシル末端基を有するAMP S-NMAポリマー溶液の調製

計量・供給するモノマー溶液の調製 : 水455 gを好適な計量容器に最初に導入し、続いて濃度25%の水酸化ナトリウム水溶液 80.9 g、MPA 0.843 g、AMP S 179 gおよび濃度45%のNMA溶液68.9 gを溶解させた。

計量・供給する調整剤溶液の調製 : ドデシルメルカプタン 5.39 gを好適な計量容器中のアセトン 48.5 gに溶解させた。

引き続き、攪拌羽根、還流コンデンサーおよび好適な計量装置を備えた3 l容量の実験室用反応容器に、脱イオン水1.21 kg、濃度25%の水酸化ナトリ

ウム溶液 53.9 g、アセトン 12.1 g、MPA 0.843 g、AMPS 111 g および濃度45%のNMA水溶液 36.0 gと、ドデシルメルカプタン 1.35 gを最初に導入した。溶液を攪拌して80℃に加熱した。濃度2.2%のAPS水溶液を計量して3時間かけて導入し、重合反応を開始した。APSの計量・供給開始から10分後に、前述の計量・供給するモノマー溶液および計量・供給する調整剤溶液を計量しながら2時間かけて導入した。その後、90℃で重合反応が完了した。冷却後、溶液を水酸化ナトリウムでpH7とした。

このようにして調製された透明な溶液は、固形含量が16.3%、pHが7、粘度が49.5 mPa s (Brookfield、20 rpm) および平均分子量 (GPC ; ポリスチレンスルホン酸ナトリウム基準に対して) が148,000であり、5%濃度の水溶液の表面張力は 63.9 mNmであった。

実施例3

・約16%濃度のAMPS-NMA-STYポリマー溶液の調製

計量・供給するモノマー溶液の調製 : 水468 gを好適な計量容器に最初に導入し、続いて濃度25%の水酸化ナトリウム水溶液 83.1 g、MPA 0.866 g、スチレン8.52 g、AMPS 173 gおよび濃度45%のNMA溶液 70.8 gを溶解させた。

引き続き、攪拌羽根、還流コンデンサーおよび好適な計量装置を備えた31容量の実験室用反応容器に、脱イオン水1.27 kg、濃度25%の水酸化ナトリウム溶液 55.4 g、MPA 0.866 g、AMPS 111 g、濃度45%のNMA溶液 36.9 gおよびスチレン 5.33 gを最初に導入した。溶液を攪拌して80℃に加熱した。濃度2.2%のAPS水溶液を計量して3時間かけて導入し、重合反応を開始した。APSの計量・供給開始から10分後に、前述の計量・供給するモノマー溶液を計量しながら2時間かけて導入した。その後、90℃で重合反応が完了した。冷却後、溶液を水酸化ナトリウムでpH7とした。

このようにして調製された透明な溶液は、固形含量が15.8%、pHが7、粘度が54 mPa s (Brookfield、20 rpm) および平均分子量 (GPC ; ポリスチレンスルホン酸ナトリウム基準に対して) が377,000であり、5%濃度の水溶液の表面張力は 63.7 mNmであった。

実施例1～3および比較例1, 2にかかるポリマー溶液の表面張力と粘度を表3にまとめて示す。表3の概要には、疎水性基を持たないポリ電解質（比較例1, 2）は、疎水性基を高度に有するポリ電解質（実施例1～3）と比較して、表面張力および粘度が高いことを明白に示している。

・使用試験

実施例1から得られた溶液の繊維用バインダーとしての試験

ビスコースステイプル薄織物を実施例1から得られる溶液でパッドを用いて含浸させ、搾り取った後、150℃で3分間乾燥した（塗布したバインダー量29・5％）。このようにして含浸された不織布について横断方向の強度を調べた。この試験は、乾燥した不織布で行われ、更に水またはイソプロパノール中にいずれの場合も1分間保持（浸漬）した後に行われた。この各試験において、長さ150mm幅15mmの3枚の不織布を互いに他方の上に一方を載せて、一緒に試験を行った。測定条件は、固定された長さ100mm、同幅15mm、測定速度100mm/分である。極限引張応力の強さすなわち測定の状況下で得られる最大引張力を測定値として記録した。測定結果を表1にまとめて示す。

表1

| 最高引張試験 | 乾 燥 | 水中に保持 | イソプロパノール中に保持 |
|---------|------|-------|--------------|
| 強 さ [N] | 24.7 | 4.8 | 23.8 |

イソプロパノール中に保持した後の強度が乾燥した不織布の強度とほぼ一致することは注目に値する。

実施例1から得られた溶液のカーペットの静電防止処理試験

裏面に30％のバインダーで処理した縫製フェルトに、実施例1から得られた溶液をバインダー量に対して0・2％または0・5％噴霧して、150℃で3分間乾燥した。DIN VDE 0303第8部に従って、上記のようにして処理されたカーペット上の静電放電の半減時間を異なった相対大気湿度（10％, 30％, 50％）で調べた。印加電圧は10kVであり、測定温度は27℃であった。

。測定結果を表2にまとめて示す。

表2

| カーペット | 大 気 湿 度 | | |
|-------------------|---------|------|-----|
| | 10% | 30% | 50% |
| 縫製フェルト | >30分 | 1.5分 | 9秒 |
| 縫製フェルト +0.2%溶液 | >30分 | 12秒 | 8秒 |
| 縫製フェルト +0.5%溶液 | 15分 | 9秒 | 1秒 |

本発明にかかるポリマーの静電防止効果により、静電放電の半減時間が著しく低下した。

表3

| 実施例 | モノマー成分 | | | 表面張力 [mNm] | 粘 度 [mPas] |
|------|----------|-----------|----------|---------------|---------------|
| | a) [wt%] | b) [wt%] | c) [wt%] | | |
| 比較例1 | 21.0 NMA | 79.0 AMPS | | 67.5 | 220.0 |
| 比較例2 | 14.0 NMA | 86.0 AMPS | | 66.1 | 82.0 |
| 実施例1 | 13.7 NMA | 84.4 AMPS | 1.9 STY | 61.6 | 48.0 |
| 実施例2 | 13.7 NMA | 84.3 AMPS | 2.0 DDM | 63.9 | 49.5 |
| 実施例3 | 13.5 NMA | 82.7 AMPS | 3.8 STY | 62.9 | 54.0 |

NMA : N-メチロールアクリルアミド

AMPS : 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸

STY : スチレン

DDM : ドデシルメルカプタン

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1998年2月19日

【補正内容】

表3

| 実施例 | モノマー成分 | | | 表面張力 [mNm] | 粘 度 [mPas] |
|------|----------|-----------|----------|---------------|---------------|
| | b) [wt%] | a) [wt%] | c) [wt%] | | |
| 比較例1 | 21.0 NMA | 79.0 AMPS | | 67.5 | 220.0 |
| 比較例2 | 14.0 NMA | 86.0 AMPS | | 66.1 | 82.0 |
| 実施例1 | 13.7 NMA | 84.4 AMPS | 1.9 STY | 61.6 | 48.0 |
| 実施例2 | 13.7 NMA | 84.3 AMPS | 2.0 DDM | 63.9 | 49.5 |
| 実施例3 | 13.5 NMA | 82.7 AMPS | 3.8 STY | 62.9 | 54.0 |

NMA : N-メチロールアクリルアミド

AMPS : 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸

STY : スチレン

DDM : ドデシルメルカプタン

請求の範囲

1. コポリマーの全重量に対する各モノマー単位の含有量が、

a) スルホン酸基またはスルホネート基含有のモノマー単位 20～95重量%

、

b) N-メチロール基またはN-アルコキシメチル基含有のモノマー単位 4～80重量%、および

c) 水不溶性のエチレン性不飽和化合物および疎水性の末端基を有する重合開始剤残基または分子量調整剤より構成される群から選ばれる疎水性のモノマー単位 0.1～20重量%

からなり、モノマー単位a)の含有量に対して50重量%まで、スルホン酸基ま

たはスルホネート基含有のモノマー単位をカルボキシル基含有のモノマー単位 d) またはアミド基含有のモノマー単位 e) に適宜置換することができる、平均分子量が500,000以下の架橋可能な水溶性コポリマー。

2. コポリマーの全重量に対する各モノマー単位の含有量が、

a) スルホン酸基またはスルホネート基含有のモノマー単位 30～87重量%

、

b) N-メチロール基またはN-アルコキシメチル基含有のモノマー単位 12～60重量%、および

c) 水不溶性のエチレン性不飽和化合物より構成される群から選べる疎水性のモノマー単位 1～10重量%

からなる平均分子量が500,000以下の架橋可能な水溶性コポリマー。

【手続補正書】

【提出日】 1998年7月28日

【補正内容】

明細書

架橋可能な水溶性コポリマー

本発明は、架橋可能な水溶性コポリマー、その製造法およびその使用法に関する。

いわゆるポリ電解質と称されるイオン性基を有する水溶性ポリマーが随分以前から知られてきた。これらの物質は、例えばカルボキシレート基またはスルホネート基等のイオン性基が化学結合によりポリマー骨格に強固に結合したポリマーである。これに起因して、通常水溶性が良好であり、レオロジー学的特性が全く特異的であり、すなわち水性媒体中での粘度が一般に高い。

上記ポリ電解質は、イオン性基を含む水溶性のエチレン性不飽和化合物の遊離ラジカル重合により製造される。これらの化合物の例としては、アクリル酸、N-メチロールアクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS)、スチレンスルホン酸等がある。分子量が非常に高いポリマーすなわち粘度が高い水溶液は上記製造法に起因する。

欧州特許公告第94,898号公報（米国特許第4,736,005号明細書）には、ジメチルアクリルアミド（DMA）30～95%，N-メチロールアクリルアミド（NMA）0.1～10%およびアクリルアミドメチルプロパンスルホネート（AMPS）4～50%からなる分子量の非常に高い（分子量1,000,000より高い）ターポリマー、ならびにこのターポリマーを原油生産におけるレオロジー学的添加剤として使用する方法が記載されている。

西ドイツ特許第2,618,898号明細書（米国特許第3,965,032号明細書）は、例えばメタクリル酸メチル等の非イオン性の疎水性重合単位と、例えばAMPS等のイオン性の親水性重合単位とを有する水溶性または水分散性のコポリマーポリ電解質を含み、その製造が水混和性の溶媒中での溶液重合法で行われるコロイド状分散液に関する。具体的には、2:1～6:1の過剰の疎水性成分を含むコポリマーが記載されている。

欧州特許出願公開第629,650号明細書（米国特許第5,278,222号明細書）お

よび欧州特許出願公開第671,435号明細書には、水性ポリマー分散液の噴霧乾燥における噴霧助剤として、疎水性モノマー単位とスルホネート基を含有する15～80重量%または30～50重量%のモノマーとから得られる水溶性および水不溶性ポリマーが記載されている。

N-メチロールアクリルアミド（NMA）等の架橋可能な水溶性モノマー単位の含有量が高い水溶性ポリマーは、原理的には被覆組成物または接着剤のバインダーとしてその水溶液の形態での使用に興味が注がれるであろう。考えられ得る別の使用法は、水性ポリマー分散液における分散剤としての使用であろう。NMA含有量の高い水溶性ポリマーは、分子量が高くなる傾向にあり、それに対応した高い粘度の水溶液となる。架橋剤として慣用のアクリル酸またはN-メチロールアクリルアミドのような水溶性アクリル化合物は、事実重合度が非常に高くなる傾向にあり、高い粘度が得られるために広範な使用が厳しく制限される。

水溶性モノマーをベースとするポリ電解質の別の不都合は、かかるポリ電解質がしばしばポリマー分散液と相溶できず、ポリ電解質の水溶液がポリマー分散液から漿液として分離することである。

したがって、本発明は、主に水溶性モノマーを含有するにもかかわらず比較的分子量であり、しかも水性ポリマー分散液に添加剤として用いても分散相に対して高い親和性および表面活性特性を示す架橋可能な水溶性ポリ電解質の提供を目的とすることに基づいてなされたものである。

驚くべきことに、N-メチロールアタリルアミドとスルホン酸基またはスルホネート基含有のアクリル化合物との共重合によって、著しく低い分子量が達成され得ることが判明した。さらに驚くべきことに、ほんの少量の疎水性モノマーを共重合させることによって、もはや著しく低い表面張力と低い粘度をもたらされることが判明した。

本発明は、コポリマーの全重量に対する各モノマー単位の含有量が、

a) スルホン酸基またはスルホネート基含有のモノマー単位 20～95重量%、

b) N-メチロール基またはN-アルコキシメチル基含有のモノマー単位 4～80重量%、および

c) 水不溶性のエチレン性不飽和化合物および疎水性の末端基を有する重合開始剤残基または分子量調整剤より構成される群から選ばれる疎水性のモノマー単位 0.1～20重量%

からなり、モノマー単位 a) の含有量に対して50重量%まで、スルホン酸基またはスルホネート基含有のモノマー単位をカルボキシル基含有のモノマー単位 d) またはアミド基含有のモノマー単位 e) に適宜置換することができる、分子量が500,000以下の架橋可能な水溶性コポリマーに関する。

好ましいコポリマーは、その全重量に対する各モノマー単位の含有量が、

a) スルホン酸基またはスルホネート基含有のモノマー単位 30～87重量%、

b) N-メチロール基またはN-アルコキシメチル基含有のモノマー単位 12～60重量%、および

c) 水不溶性のエチレン性不飽和化合物および疎水性の末端基を有する重合開始剤残基または分子量調整剤より構成される群から選ばれる疎水性のモノマー単位

1～10重量%

からなる分子量が500,000以下の架橋可能な水溶性コポリマーである。

特に好ましいコポリマーは、その全重量に対する各モノマー単位の含有量が、

a) スルホン酸基またはスルホネート基含有のモノマー単位 70～87重量%

b) N-メチロール基またはN-アルコキシメチル基含有のモノマー単位 12～25重量%、および

c) 水不溶性のエチレン性不飽和化合物および疎水性の末端基を有する重合開始剤残基または分子量調整剤より構成される群から選ばれる疎水性のモノマー単位

1～5重量%

からなる分子量が500,000以下の架橋可能な水溶性コポリマーである。

好適なモノマー単位 a) は、例えば遊離ラジカルにより重合することが可能であり、スルホン酸基またはスルホネート基—SO₃M (M=水素, アルカリ金属, アンモニウムまたはアルカリ土類金属イオン) を含有する水溶性のエチレン性不飽和化合物である。好ましいモノマー単位としては、2-アクリルアミド

—2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS), スチレンスルホン酸、好ましくはいずれの場合もC₁～C₆のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸スルホアルキル, イタコン酸スルホアルキル、ビニルスルホン酸や、これらのアンモニウム塩, アルカリ金属塩またはアルカリ土金属塩等が挙げられる。特に好ましいモノマー単位は、2-アクリルアミド—2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS), スチレンスルホン酸, アクリル酸スルホプロピル, イタコン酸スルホプロピル, ビニルスルホン酸と、これらのアンモニウム塩, ナトリウム塩, カリウム塩およびカルシウム塩である。

好適なモノマー単位 b) は、例えば遊離ラジカルにより重合することが可能であり、N-メチロール基(—NH—CH₂OH)またはそのエーテル化誘導体基(—NH—CH₂OR ;ここで、R=C₁～C₆のアルキル基)を含有する水溶性のエチレン性不飽和化合物である。好ましいモノマー単位としては、N-メチロールアクリルアミド (NMA), N-メチロールメタクリルアミド (NMMA

), N-(イソブトキシメチル) アクリルアミド (IBMA), N-(イソブトキシメチル) メタクリルアミド, N-(n-ブトキシメチル) アクリルアミド (NBMA) 等が挙げられる。特に好ましいモノマー単位は、N-メチロールアクリルアミドおよびN-(イソブトキシメチル) アクリルアミドである。

好適なモノマー単位 c) は、遊離ラジカルにより(共)重合することが可能で、23℃で2重量%以下の程度まで水に溶解性のあるエチレン性不飽和化合物であり、またいずれの場合も炭素原子数が8より多い重合開始剤残基または分子量調整剤の疎水性末端基も含まれる。好ましいモノマー単位としては、メタクリル酸メチル等の炭素原子数が3より多いアクリル酸またはメタクリル酸のエステル類、スチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族化合物類、エチレン、プロピレン等のオレフィン類、塩化ビニル等のハロゲン化ビニル類、炭素原子数が2より多い脂肪族カルボン酸のビニルエステル類などが挙げられる。好ましい分子量調整剤の末端基は、ドデシルメルカプタンにおけるドデシル基である。特に好ましいモノマー単位には、メタクリル酸メチル、スチレン、プロピオン酸ビニル、酢酸イソプロペニル (酢酸1-メチルビニル), ラウリン酸ビニル, V_{eo}V_{ag}^R または V_{eo}V_{al0}^R のような炭素原子数5~10の α 位が分岐したモノカルボン酸のビ

ニルエステル類がある。

カルボキシル基含有の好適なモノマー d) は、遊離ラジカルにより重合することが可能であり、カルボキシル基-COOM (M=水素, アルカリ金属, アンモニウムまたはアルカリ土類金属イオン) を含有する水溶性のエチレン性不飽和化合物である。好ましいモノマー単位としては、アクリル酸, メタクリル酸, クロトン酸, イタコン酸等が挙げられる。アミド基含有の好適なモノマー e) は、遊離ラジカルにより重合することが可能であり、アミド基-CONH₂を含有する水溶性のエチレン性不飽和化合物である。アクリルアミドおよびメタクリルアミドが好ましく、アクリルアミドが特に好ましい。

ここで、水溶性とは、一般に23℃での水への溶解度が少なくとも10重量%あることを意味する。分子量は、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム基準に対するケル・パーミエーション法 (GPC) により測定される重量平均をいう。

本発明にかかるコポリマーの製造は、好ましくは40℃～80℃の反応温度で水溶液中での遊離ラジカル重合により行うことが好ましい。この重合反応は、反応混合物の全構成成分ないしは個々の成分を最初に反応容器に導入するか、あるいは成分の一部を最初に導入し次いで反応混合物の構成成分ないしは個々の成分を追加導入するか、あるいは最初に混合物を導入することなくプロセスの進行を計測しながら構成成分を供給することにより実施することができる。

重合開始は、モノマーの全重量に対して好ましくは0.01～0.3重量%の量で用いられ、遊離ラジカルを生じる通常の水溶性の開始剤により行われる。開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、ペルオクソニリン酸のカリウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩等が例示される。また、適宜モノマーの全重量に対して0.01～1.0重量%の還元剤を上記遊離ラジカル重合開始剤と公知の方法で併用することができ、この場合重合を低温で行うことが可能である。例えば、ホルムアルデヒドスルホキシル酸のアルカリ金属塩とアスコルビン酸の組合せが好適である。レドックス系で重合を開始する場合は、レドックス触媒の一方または双方の成分を計量して重合反応中の反応系に供給することが好ましい。

重合反応における望ましいpH範囲は、一般にpH2.5以上であり、磷酸アルカリ金属、炭酸アルカリ金属等の塩基または通常の緩衝塩により公知の方法で調整することができる。分子量の調整のために、例えばメルカプタン類、アルデヒド類、タロロ炭化水素類等、通常用いられている調整剤を重合反応中に添加することができる。

特に好ましい態様においては、コモノマーa)、b)、c)および適宜d)、e)の混合物の一部を水溶液として最初に反応容器に導入して、この最初の混合物を反応温度にまで加熱する。重合温度に達すると、いずれの場合も水溶液で遊離ラジカル重合開始剤およびコモノマー混合物の残部を計量して徐々に供給する。計量・供給が終了すると、バッチを85℃～95℃に加熱することにより重合反応が完了する。

最も好ましい態様においては、少なくともコモノマーa)の全重量に対して一

般に5～60重量%のスルホネート基含有のコモノマーa)の一部、およびコモノマーa)の全重量に対して一般に5～60重量%のN-メチロール官能性コモノマーb)の一部を水溶液として最初に反応容器に導入し、次いでコモノマーa)およびb)の残量を計量して供給する。

コポリマーはその水溶液の状態で用いることが好ましい。使用法に応じて、固形含量を15～25重量%に調整することが好ましい。コポリマー溶液は、繊維、紙および建築部門における被覆組成物ならびに繊維、紙および建築部門における接着剤のバインダーまたはレオロジー助剤として好適である。例えば、コポリマー水溶液を不織布の含浸剤として使用すると、異常に優れた耐溶剤性および高い湿潤強度が見い出された。

また、好ましい使用分野は、例えばカーペットまたは不織布のような繊維の静電防止処理にコポリマー溶液を使用することである。この使用では、繊維を水溶液で含浸させることができる。静電防止処理の別の可能性は、繊維を結合するバインダー分散液にコポリマー水溶液を混合することからなる。

ポリ電解質にとって驚くべきほど低いコポリマー水溶液の粘度、疎水性単位により誘発された更なる界面活性特性に基づき、本発明にかかるコポリマーは水性ポリマー分散液または水性ポリマー乳化液を安定化させるのにも大変好適である。

水性ポリマー乳化液および水性ポリマー分散液は、専門家において公知の方法でエチレン性不飽和モノマーの遊離ラジカル重合により利用可能である。重合に用いることができるモノマーの例には、それ自体または混合物として、酢酸ビニル、ラウリン酸ビニル、バルサン酸ビニルエステル等の $C_2 \sim C_{10}$ の飽和カルボン酸のビニルエステル類、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチルヘキシル等のメタクリル酸およびアクリル酸と $C_1 \sim C_8$ の脂肪族アルコールとのエステル類、エチレン、プロピレン等のオレフィン類、スチレン等のビニル芳香族化合物類、塩化ビニル等のハロゲン化ビニル類などがある。

ここで、本発明にかかるコポリマーは、最初に導入するか、あるいは重合反応

前または重合反応中にその水溶液の状態で保護コロイドとして計量して供給することができ、通常モノマー量に対して1～15重量%の量が用いられる。これに代えて、重合反応が終了した後に、コポリマー水溶液を上記の量でポリマー乳化液またはポリマー分散液に添加することもできる。別の使用法は、本発明にかかるコポリマー水溶液をポリマー分散液の噴霧乾燥中における噴霧助剤として使用することである。

以下の実施例は本発明を更に説明するために役立つものである。

比較例 1

・約16%濃度のAMP S-NMAポリマー溶液の調製

計量・供給するモノマー溶液の調製 : 水468gを好適な計量容器に最初に導入し、続いて濃度25%の水酸化ナトリウム溶液83.1g、メルカプトプロピオン酸(MPA) 0.866g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMP S) 159gおよび濃度45%のN-メチロールアクリルアミド(NMA)水溶液106gを溶解させた。

引き続き、攪拌羽根、還流コンデンサーおよび好適な計量装置を備えた31容量の実験室用反応容器に、脱イオン水1.24kg、濃度25%の水酸化ナトリウム溶液54.4g、MPA 0.866g、AMP S 114gおよび濃度45%のNMA水溶液55.4gを最初に導入した。この初期混合物を攪拌して80℃に加熱した。濃度2.2%の過硫酸アンモニウム(APS)水溶液を計量して

3時間かけて導入し、重合反応を開始した。APSの計量・供給開始から10分後に、前述の計量・供給するモノマー溶液を計量しながら2時間かけて導入した。その後、90℃で重合反応が完了した。冷却後、水溶液を水酸化ナトリウムでpH7とした。

このようにして調製された透明な溶液は、固形含量が15.4%、pHが7、粘度が220mPas (Brookfield、20rpm) および平均分子量(GPC; ポリスチレンスルホン酸ナトリウム基準に対して)が531,000であり、5%濃度の水溶液の表面張力は67.5mNmであった。

比較例 2

・約16%濃度のAMP S-NMAポリマー溶液の調製

計量・供給するモノマー溶液の調製 : 水468 gを好適な計量容器に最初に導入し、続いて濃度25%の水酸化ナトリウム溶液83.2 g、メルカプトプロピオン酸(MPA) 0.866 g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMP S) 184 gおよび濃度45%のN-メチロールアクリルアミド(NMA) 水溶液70.9 gを溶解させた。

引き続き、攪拌羽根、還流コンデンサーおよび好適な計量装置を備えた31容量の実験室用反応容器に、脱イオン水1.27 kg、濃度25%の水酸化ナトリウム溶液55.5 g、メルカプトプロピオン酸MPA 0.866 g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸AMP Sの固形物114 gおよび濃度45%のN-メチロールアクリルアミドNMA溶液37 gを最初に導入した。溶液を攪拌して80℃に加熱した。濃度2.2%の過硫酸アンモニウム(APS) 溶液を計量して3時間かけて導入し、重合反応を開始した。APSの計量・供給開始から10分後に、前述の計量・供給するモノマー溶液を計量しながら2時間かけて導入した。その後、90℃で重合反応が完了した。冷却後、溶液を水酸化ナトリウムでpH7とした。

このようにして調製された透明な溶液は、固形含量が15.8%、pHが7、粘度が82 mPa s (Brookfield、20 rpm) および平均分子量(GPC; ポリスチレンスルホン酸ナトリウム基準に対して) が164,000であり、5%濃度の水溶液の表面張力は65.1 mNmであった。

実施例1

・約16%濃度のAMP S-NMA-STYポリマー溶液の調製

計量・供給するモノマー溶液の調製 : 水459 gを好適な計量容器に最初に導入し、続いて濃度25%の水酸化ナトリウム水溶液81.5 g、MPA 0.849 g、スチレン4.18 g、AMP S 180 gおよび濃度45%のNMA溶液69.5 gを溶解させた。

引き続き、攪拌羽根、還流コンデンサーおよび好適な計量装置を備えた31容量の実験室用反応容器に、脱イオン水1.28 kg、濃度25%の水酸化ナトリ

ウム溶液 54.4 g、MPA 0.849 g、AMPS 112 g、濃度 45 % の NMA 溶液 36.2 g および スチレン 2.62 g を最初に導入した。溶液を攪拌して 80℃ に加熱した。濃度 2.2 % の APS 水溶液を計量して 3 時間かけて導入し、重合反応を開始した。APS の計量・供給開始から 10 分後に、前述の計量・供給するモノマー溶液を計量しながら 2 時間かけて導入した。その後、90℃ で重合反応が完了した。冷却後、溶液を水酸化ナトリウムで pH 7 とした。

このようにして調製された透明な溶液は、固形含量が 15.8 %、pH が 7、粘度が 48 mPa s (Brookfield、20 rpm) および平均分子量 (GPC; ポリスチレンスルホン酸ナトリウム基準に対して) が 450,000 であり、5 % 濃度の水溶液の表面張力は 61.6 mNm であった。

実施例 2

・約 16 % 濃度の疎水性ドデシル末端基を有する AMPS-NMA ポリマー溶液の調製

計量・供給するモノマー溶液の調製 : 水 455 g を好適な計量容器に最初に導入し、続いて濃度 25 % の水酸化ナトリウム水溶液 80.9 g、MPA 0.843 g、AMPS 179 g および濃度 45 % の NMA 溶液 68.9 g を溶解させた。

計量・供給する調整剤溶液の調製 : ドデシルメルカプタン 5.39 g を好適な計量容器中のアセトン 48.5 g に溶解させた。

引き続き、攪拌羽根、還流コンデンサーおよび好適な計量装置を備えた 31 容量の実験室用反応容器に、脱イオン水 1.21 kg、濃度 25 % の水酸化ナトリ

ウム溶液 53.9 g、アセトン 12.1 g、MPA 0.843 g、AMPS 111 g および濃度 45 % の NMA 水溶液 36.0 g と、ドデシルメルカプタン

1.35 g を最初に導入した。溶液を攪拌して 80℃ に加熱した。濃度 2.2 % の APS 水溶液を計量して 3 時間かけて導入し、重合反応を開始した。APS の計量・供給開始から 10 分後に、前述の計量・供給するモノマー溶液および計量・供給する調整剤溶液を計量しながら 2 時間かけて導入した。その後、90℃ で重合反応が完了した。冷却後、溶液を水酸化ナトリウムで pH 7 とした。

このようにして調製された透明な溶液は、固形含量が16.3%、pHが7、粘度が49.5 mPa s (Brookfield、20 rpm) および平均分子量 (GPC ; ポリスチレンスルホン酸ナトリウム基準に対して) が148,000であり、5%濃度の水溶液の表面張力は 63.9 mNmであった。

実施例3

・約16%濃度のAMP S-NMA-STYポリマー溶液の調製

計量・供給するモノマー溶液の調製 : 水468 gを好適な計量容器に最初に導入し、続いて濃度25%の水酸化ナトリウム水溶液83.1 g、MPA 0.866 g、スチレン8.52 g、AMP S 173 g および濃度45%のNMA溶液70.8 gを溶解させた。

引き続き、攪拌羽根、還流コンデンサーおよび好適な計量装置を備えた31容量の実験室用反応容器に、脱イオン水1.27 kg、濃度25%の水酸化ナトリウム溶液 55.4 g、MPA 0.866 g、AMP S 111 g、濃度45%のNMA溶液36.9 gおよびスチレン5.33 gを最初に導入した。溶液を攪拌して80℃に加熱した。濃度2.2%のAPS水溶液を計量して3時間かけて導入し、重合反応を開始した。APSの計量・供給開始から10分後に、前述の計量・供給するモノマー溶液を計量しながら2時間かけて導入した。その後、90℃で重合反応が完了した。冷却後、溶液を水酸化ナトリウムでpH7とした。

このようにして調製された透明な溶液は、固形含量が15.8%、pHが7、粘度が54 mPa s (Brookfield、20 rpm) および平均分子量 (GPC ; ポリスチレンスルホン酸ナトリウム基準に対して) が377,000であり、5%濃度の水溶液の表面張力は 63.7 mNmであった。

実施例1～3および比較例1, 2にかかるポリマー溶液の表面張力と粘度を表3にまとめて示す。表3の概要には、疎水性基を持たないポリ電解質(比較例1, 2)は、疎水性基を高度に有するポリ電解質(実施例1～3)と比較して、表面張力および粘度が高いことを明白に示している。

・使用試験

実施例1から得られた溶液の繊維用バインダーとしての試験

ビスコースステイブル薄織物を実施例1から得られる溶液でパッドを用いて含浸させ、搾り取った後、150℃で3分間乾燥した（塗布したバインダー量29・5％）。このようにして含浸された不織布について横断方向の強度を調べた。この試験は、乾燥した不織布で行われ、更に水またはイソプロパノール中にいずれの場合も1分間保持（浸漬）した後に行われた。この各試験において、長さ150mm幅15mmの3枚の不織布を互いに他方の上に一方を載せて、一緒に試験を行った。測定条件は、固定された長さ100mm、同幅15mm、測定速度100mm/分である。極限引張応力の強さすなわち測定状況下で得られる最大引張力を測定値として記録した。測定結果を表1にまとめて示す。

表1

| 最高引張試験 | 乾 燥 | 水中に保持 | イソプロパノール中に保持 |
|---------|------|-------|--------------|
| 強 さ [N] | 24.7 | 4.8 | 23.8 |

イソプロパノール中に保持した後の強度が乾燥した不織布の強度とほぼ一致することは注目値する。

実施例1から得られた溶液のカーベットの静電防止処理試験

裏面に30％のバインダーで処理した縫製フェルトに、実施例1から得られた溶液をバインダー量に対して0・2％または0・5％噴霧して、150℃で3分間乾燥した。DIN VDE 0303第8部に従って、上記のようにして処理されたカーベット上の静電放電の半減時間を異なった相対大気湿度（10％，30％，50％）で調べた。印加電圧は10kVであり、測定温度は27℃であった。

。測定結果を表2にまとめて示す。

表 2

| カーベット | 大 気 湿 度 | | |
|-------------------|---------|------|-----|
| | 10% | 30% | 50% |
| 縫製フェルト | >30分 | 1.5分 | 9秒 |
| 縫製フェルト +0.2%溶液 | >30分 | 12秒 | 8秒 |
| 縫製フェルト +0.5%溶液 | 15分 | 9秒 | 1秒 |

本発明にかかるポリマーの静電防止効果により、静電放電の半減時間が著しく低下した。

表 3

| 実施例 | モノマー成分 | | | 表面張力 [mNm] | 粘 度 [mPas] |
|-------|----------|-----------|----------|---------------|---------------|
| | b) [wt%] | a) [wt%] | c) [wt%] | | |
| 比較例 1 | 21.0 NMA | 79.0 AMPS | | 67.5 | 220.0 |
| 比較例 2 | 14.0 NMA | 86.0 AMPS | | 66.1 | 82.0 |
| 実施例 1 | 13.7 NMA | 84.4 AMPS | 1.9 STY | 61.6 | 48.0 |
| 実施例 2 | 13.7 NMA | 84.3 AMPS | 2.0 DDM | 63.9 | 49.5 |
| 実施例 3 | 13.5 NMA | 82.7 AMPS | 3.8 STY | 62.9 | 54.0 |

NMA : N-メチロールアクリルアミド

AMPS : 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸

STY : スチレン

DDM : ドデシルメルカプタン

以下、本発明の好適な実施様態を例示する。

1. コポリマーの全重量に対する各モノマー単位の含有量が、

a) スルホン酸基またはスルホネート基含有のモノマー単位 20～95重量%

b) N-メチロール基またはN-アルコキシメチル基含有のモノマー単位 4～80重量%、および

c) 水不溶性のエチレン性不飽和化合物および疎水性の末端基を有する重合開始剤残基または分子量調整剤より構成される群から選ばれる疎水性のモノマー単位 0.1～20重量%

からなり、モノマー単位 a) の含有量に対して50重量%まで、スルホン酸基またはスルホネート基含有のモノマー単位をカルボキシル基含有のモノマー単位 d) またはアミド基含有のモノマー単位 e) に適宜置換することができる、平均分子量が500,000以下の架橋可能な水溶性コポリマー。

2. コポリマーの全重量に対する各モノマー単位の含有量が、

a) スルホン酸基またはスルホネート基含有のモノマー単位 30～87重量%

b) N-メチロール基またはN-アルコキシメチル基含有のモノマー単位 12～60重量%、および

c) 水不溶性のエチレン性不飽和化合物より構成される群から選ばれる疎水性のモノマー単位 1～10重量%

からなる平均分子量が500,000以下の架橋可能な水溶性コポリマー。

3. モノマー単位 a) が、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS)、スチレンスルホン酸、アクリル酸スルホプロピル、イタコン酸スルホプロピル、ビニルスルホン酸、これらのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩およびカルシウム塩より構成される群から選ばれる1種またはそれ以上の単位からなることを特徴とする上記1または2に記載のコポリマー。

4. モノマー単位 b) が、N-メチロールアクリルアミドおよび/またはN-(イソブトキシメチル)アクリルアミドからなることを特徴とする上記1～3のいずれかに記載のコポリマー。

5. モノマー単位 c) が、メタクリル酸メチルのような炭素原子数が3より多

いアクリル酸またはメタクリル酸のエステル類、スチレンもしくはビニルトルエンのようなビニル芳香族化合物類、エチレンもしくはプロピレンのようなオレフィン類、塩化ビニルのようなハロゲン化ビニル類、炭素原子数が2より多い脂肪族カルボン酸のビニルエステル類、およびいずれの場合も炭素原子数が8より多い重合開始剤残基または分子量調整剤における疎水性の末端基より構成される群から選ばれる1種またはそれ以上の単位からなることを特徴とする上記1～4のいずれかに記載のコポリマー。

6. 遊離ラジカルを生じる水溶性の開始剤で重合が開始され、モノマー a)、b)、c) および適宜 d)、e) を水溶液中で好ましくは40℃～80℃の反応温度で遊離ラジカル重合することによって、好ましくは少なくともコモノマー a) の全重量に対して一般に5～60重量%のスルホネート基含有のコモノマー a) の一部、およびコモノマー a) の全重量に対して一般に5～60重量%のN-メチロール官能性コモノマー b) の一部を水溶液の状態で最初に反応容器に導入し、そしてコモノマー a) および b) の残量を計量して供給し、重合温度に達している時に、遊離ラジカル重合開始剤およびコモノマー混合物の残部をいずれも水溶液の状態で計量して徐々に供給することによって、コポリマーの製造が行われることを特徴とする上記1～5のいずれかに記載のコポリマーの製造法。

7. 繊維、紙および建築部門における被覆組成物あるいは繊維、紙および建築部門における接着剤のバインダーまたはレオロジー助剤として、好ましくは水溶液の状態で使用される上記1～5のいずれかに記載のコポリマーの使用法。

8. 繊維の静電防止処理に好ましくは水溶液の状態で使用される上記1～5のいずれかに記載のコポリマーの使用法。

9. 水性ポリマー分散液または水性ポリマー乳化液を安定化させる保護コロイドとして、好ましくは水溶液の状態で使用される上記1～5のいずれかに記載のコポリマーの使用法。

10. ポリマー分散液の噴霧乾燥中における噴霧助剤として使用される上記1～5のいずれかに記載のコポリマーの使用法。

1. コポリマーの全重量に対する各モノマー単位の含有量が、

a) スルホン酸基またはスルホネート基含有のモノマー単位 20～95重量%

b) N-メチロール基またはN-アルコキシメチル基含有のモノマー単位 4～80重量%、および

c) 水不溶性のエチレン性不飽和化合物および疎水性の末端基を有する重合開始剤残基または分子量調整剤より構成される群から選ばれる疎水性のモノマー単位 0.1～20重量%

からなり、モノマー単位 a) の含有量に対して50重量%まで、スルホン酸基またはスルホネート基含有のモノマー単位をカルボキシル基含有のモノマー単位 d) またはアミド基含有のモノマー単位 e) に適宜置換することができる、平均分子量が500,000以下の架橋可能な水溶性コポリマー。

2. コポリマーの全重量に対する各モノマー単位の含有量が、

a) スルホン酸基またはスルホネート基含有のモノマー単位 30～87重量%

b) N-メチロール基またはN-アルコキシメチル基含有のモノマー単位 12～60重量%、および

c) 水不溶性のエチレン性不飽和化合物より構成される群から選ばれる疎水性のモノマー単位 1～10重量%

からなる平均分子量が500,000以下の架橋可能な水溶性コポリマー。

3. 遊離ラジカルを生じる水溶性の開始剤で重合が開始され、モノマー a)、b)、c) および適宜 d)、e) を水溶液中で好ましくは40℃～80℃の反応温度で遊離ラジカル重合することによって、好ましくは少なくともコモノマー a) の全重量に対して一般に5～60重量%のスルホネート基含有のコモノマー a) の一部、およびコモノマー a) の全重量に対して一般に5～60重量%のN-メチロール官能性コモノマー b) の一部を水溶液の状態で最初に反応容器に導入し、そしてコモノマー a) および b) の残量を計量して供給し、重合温度に達し

ている時に、遊離ラジカル重合開始剤およびコモノマー混合物の残部をいずれも

水溶液の状態で計量して徐々に供給することによって、コポリマーの製造が行われることを特徴とする請求項1または2に記載のコポリマーの製造法。

4. 繊維、紙および建築部門における被覆組成物あるいは繊維、紙および建築部門における接着剤のバインダーまたはレオロジー助剤として、好ましくは水溶液の状態で使用される請求項1または2に記載のコポリマーの使用法。

5. 繊維の静電防止処理に好ましくは水溶液の状態で使用される請求項1または2に記載のコポリマーの使用法。

6. 水性ポリマー分散液または水性ポリマー乳化液を安定化させる保護コロイドとして、好ましくは水溶液の状態で使用される請求項1または2に記載のコポリマーの使用法。

7. ポリマー分散液の噴霧乾燥中における噴霧助剤として使用される請求項1または2に記載のコポリマーの使用法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/01137

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F220/58 C08F220/38 C08F2/20 C09D133/24 D21H17/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classifications and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | US 4 617 321 A (R.J. MACDONALD) 14 October 1986 see claim 1 | 1-6 |
| X | EP 0 029 970 A (UNIROYAL INC.) 10 June 1981 see claims 1,13 | 1-6,9 |
| X | GB 2 099 833 A (TOYO SODA MANUFACTURING CO.) 15 December 1982 see claims 1,11 | 1-6,9 |
| A | FR 2 003 769 A (BASF) 14 November 1969 | |
| A | US 4 736 005 A (K.F. CASTMER) 5 April 1988 cited in the application | |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 July 1997

Date of making of the international search report

21.08.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/01137

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 4617321 A | 14-10-86 | NONE | |
| EP 29970 A | 10-06-81 | US 4319014 A | 09-03-82 |
| | | CA 1138890 A | 04-01-83 |
| | | JP 1247870 C | 16-01-85 |
| | | JP 56092903 A | 28-07-81 |
| | | JP 59023722 B | 04-06-84 |
| GB 2099833 A | 15-12-82 | JP 1625461 C | 18-11-91 |
| | | JP 2050923 B | 05-11-90 |
| | | JP 57168901 A | 18-10-82 |
| | | US 4426482 A | 17-01-84 |
| FR 2003769 A | 14-11-69 | BE 729773 A | 12-09-69 |
| | | CH 505161 A | 31-03-71 |
| | | GB 1253450 A | 10-11-71 |
| US 4736005 A | 05-04-88 | US 4526947 A | 02-07-85 |
| | | CA 1202147 A | 18-03-86 |
| | | EP 0094898 A | 23-11-83 |
| | | JP 58218588 A | 19-12-83 |
| | | SU 1314958 A | 30-05-87 |
| | | US 4592850 A | 03-06-86 |

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | F I |
|--------------------------|--|----------------|
| C 0 9 J 133/26 | | C 0 9 J 133/26 |
| D 0 6 M 15/29 | | D 0 6 M 15/29 |
| D 2 1 H 19/20 | | D 2 1 H 19/20 |
| (72)発明者 | バル, ベーター | A |
| | ドイツ連邦共和国 デー—84547 エメル ティング, ケテラーシュトラッセ 11 | |
| (72)発明者 | シュヴェムメル, モニカ | |
| | ドイツ連邦共和国 デー—84579 ウンテ ルネウキルヘン, キーフェリンガーシュト ラーセ 1 | |
| (72)発明者 | ダブラー, ヴァルター | |
| | ドイツ連邦共和国 デー—84367 タン, ジェットエルスベルク 4 | |

THIS PAGE BLANK (USPTO)